

PASTE FOR DENTAL GLASS IONOMER CEMENT

Publication number: JP4173713 (A)

Publication date: 1992-06-22

Inventor(s): MASUHARA HIDEKAZU; KOMIYA SHIGEO; SAEGUSA
TAKEO; KOJIMA YASUHIRO; NAKAMURA TETSUYA; GOTO
YOSHITAKA; NAKAYAMA MASA HARU +

Applicant(s): JAPAN INST ADVANCED DENTISTRY; NORITAKE CO LTD;
NIPPON OILS & FATS CO LTD +

Classification:




- international: **A61K6/06; A61K6/083; A61K6/02;** (IPC1-7): A61K6/06

- European: A61K6/083M

Application number: JP19900301573 19901107

Priority number(s): JP19900301573 19901107

Also published as:

 WO9208438 (A1)
 EP0510211 (A1)
 EP0510211 (A4)

Abstract of JP 4173713 (A)

PURPOSE:To obtain the subject paste, containing glass powder, a water-soluble polymer and water and stable for a long period and a kit for preparing dental glass ionomer cements composed of the subject paste and an aqueous solution of a polycarboxylic acid. **CONSTITUTION:**The subject paste is produced by blending 55-90wt.% glass powder with 0.1-2.0wt.% water-soluble polymer (e.g. methyl cellulose or polyvinyl alcohol) and 9.9-44.9wt.% water. A dental glass ionomer cement composition is produced from the above-mentioned paste and an aqueous solution of a polycarboxylic acid (e.g. a 40-75wt.% aqueous solution of polyacrylic acid). The aforementioned paste has the following advantages. Since the glass powder is in a pasty form, scattering will not occur without aggregation of the powder by moisture absorption. A constant rate-discharging device can be utilized to accurately carry out weighing, etc. Furthermore, kneading with the aqueous solution of the polymer is very simply completed in a short time to afford sufficient operating time.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-173713

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月22日

A 61 K 6/06

A

7019-4C

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑭ 発明の名称 歯科用グラスアイオノマーセメント用ペースト

⑯ 特 願 平2-301573

⑰ 出 願 平2(1990)11月7日

⑱ 発 明 者 増 原 英 一 東京都文京区本駒込2-5-10

⑲ 発 明 者 小 宮 重 夫 埼玉県浦和市南浦和3-7-10

⑳ 発 明 者 三 枝 尠 夫 愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

㉑ 出 願 人 株式会社総合歯科医療研究所 東京都千代田区神田駿河台2丁目1番47号

㉒ 出 願 人 株式会社ノリタケカンパニーリミテド 愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号

㉓ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外4名

最終頁に続く

明 細 書

イオノマーセメント調製用キット。

1. 発明の名称

歯科用グラスアイオノマーセメント用ペースト

(5) ポリカルボン酸がポリアクリル酸、アクリル酸及びイタコン酸の共重合体又はアクリル酸及びマレイン酸の共重合体であることを特徴とする、請求項3又は4記載の歯科用グラスアイオノマー

2. 特許請求の範囲

(1) ガラス粉末、水溶性ポリマー及び水を含有する歯科用グラスアイオノマーセメント用ペースト。

セメント調製用キット。

(2) ガラス粉末含有量55～90重量%、水含有量9.9～44.9重量%及び水溶性ポリマー含有量0.1～2.0重量%であることを特徴とする、請求項1記載の歯科用グラスアイオノマーセメント用ペースト。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は歯科用グラスアイオノマーセメント用ペースト及び該ペーストとポリカルボン酸水溶液から成るキットに係わる。

(従来の技術)

(3) 請求項1又は2記載のペースト及びポリカルボン酸水溶液から成る歯科用グラスアイオノマーセメント調製用キット。

歯科用グラスアイオノマーセメントは、歯髄為害性が無く、歯質に対する接着性がリン酸亜鉛セメントより良好である等の優れた性質を持っているため、合着、修復、充填、裏装など広範囲な臨床に使用されている。

(4) ポリカルボン酸水溶液中のポリマー濃度が40～75重量%である請求項3記載の歯科用グラスア

ガラスアイオノマーセメントはアルカリ土類金属を含むケイ酸塩ガラス粉末とポリカルボン酸水溶液との反応結合体である。

ガラス粉末はアルミナフルオロシリケートガラスで SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaF_2 、 BaF_2 、 AlF_3 、 AlPO_4 等を主成分とし、1100～1500℃で溶解したのち急冷して粉碎した微粉末である。一方、ポリカルボン酸を含む水溶液はポリアクリル酸又はアクリル酸とイタコン酸あるいはマレイン酸の共重合物の水溶液に酒石酸が添加されたものである。

従来、ガラスアイオノマーセメントを調製する際には、ガラス粉末は規定のスプーンによりガラス製容器から練和紙上に所定量すくい取り、一方ポリマー水溶液は練和紙上に所定量滴下し、両者をへらを用いて十分練和する方法が行なわれていた。

できなくなることもあるため、粉の保存には多くの注意が必要である。

④ また、使用に際し、微粉であるためガラス粉末を所定量容器から取り出す時、室内外の風によって粉が飛散するおそれがある。

(課題を解決する為の手段)

上記課題を解決すべく鋭意研究を進めた結果、ガラス粉末、水溶性ポリマー及び水を含有したペーストとポリカルボン酸水溶液を組合せると、上記課題をすべて解決したガラスアイオノマーセメント組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、ガラス粉末、水溶性ポリマー及び水を含有する歯科用ガラスアイオノマーセメント用ペースト、並びに該ペースト及びポリカルボン酸水溶液から成る歯科用ガラスアイオノマーセメント調製用キットを提供するものである。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記の粉と液とを練和する従来法は、次に示すような問題点があり解決が望まれている。

① 現在行なわれている粉末の計量方法では、スプーンにすくい取ったガラス粉末をガラス容器の縁で擦り切る方法を採用しているが、ガラス粉末は多量の空気を含有しているため常に一定量を採取することは難しい。

② ガラス粉末はポリカルボン水溶液との馴染みが良くないため練和の初期に飛散しやすく、熟練しないと所期の物性を得ることが難しい。

③ 一般にセメントに使用されるガラス粉末は、微粉末状にしてあるため表面が著しく活性であり、空気中の水分を吸収して凝集しやすい。このようなガラス粉末を使用するとセメントの性能は劣化する。はなはだしい場合には、容器に固着し使用

ガラス粉末としては、通常歯科用ガラスアイオノマーセメントに使用されている、前に述べた従来のアルミナフルオロシリケートガラス微粉末であればすべて使用できる。該ガラス粉末の比表面積は通常 2.0～4.0 m^2/g の範囲にある。

水溶性ポリマーとしては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシメチルエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールを挙げることができる。

また、これらの水溶性ポリマーは、単独または2種以上混合して用いることができる。

ペースト中の各成分の好適含有量は、ガラス粉末55～90重量%、水 9.9～44.9重量%、水溶性ポリマー 0.1～2.0重量%の範囲である。

かかる水溶性ポリマーとガラス粉末を混合する

ことにより、長期間に亘って安定なペーストを得ることができる。

ポリカルボン酸としては、ポリアクリル酸、アクリル酸とイタコン酸の共重合体、アクリル酸とマレイン酸の共重合体等が使用できる。

ポリカルボン酸水溶液の濃度は、40～75重量%の範囲が好適に用いられる。40重量%未満では硬化したグラスアイオノマーセメントの破砕抗力が低下し、75重量%を越えると液の粘度が高くなり操作性が悪くなるため好ましくない。

ポリカルボン酸水溶液は従来公知の方法で調製することができる。

ポリカルボン酸の分子量は、一般に1000～500000の範囲が好ましく、特に2000～100000の範囲が好ましい。

ポリカルボン酸水溶液には、ポリマーに対して0.1～50重量%の酒石酸、クエン酸及びリンゴ酸を添加する。0.5重量%より添加量が多いとグラスアイオノマーセメントの崩壊率が大きくなり好ましくない。

ペーストの保存安定性をより向上させる為の陽イオン活性剤（ベンジル型）のような殺菌剤及びその他従来の歯科用グラスアイオノマーセメントに用いられている各種補助剤を添加してもよい。かかる殺菌剤の添加量は0.5重量%以下が好ましい。

ペーストの粘度は例えば、練り歯磨程度の固さ（粘度）が適切であり、これ以下では、長期の保存に際し、粉と液の分離のおそれがあり、また、後程添加する硬化液の量が、セメント泥の粘度を適切に保つ為には少なくなり、ひいてはセメントの物性値を低下させる。一方、逆に粘度が高すぎると、混練物を取り出すのに多大の労力を必要とする為、実用的でない。このようなペーストは、

等の有機酸を添加することもできる。

本発明のペーストを調製するには、まず水溶性ポリマーの水溶液を調整し、この液とガラス粉末をミキサーにて充分混練し均一なペースト状態とする。

混練方法については、ガラス粉末の分散不良の凝集物が生じない方法であれば何でも使用できるが、スタティックミキサーや超音波ホモジナイザーが好適に用いられる。

ガラス粉末の分散を長期間均一に維持するために、ペースト中には、分散剤を添加することが好ましい。分散剤としては、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール水溶性ワックス、高分子型陰イオン活性剤、高分子型非イオン活性剤、エステル型非イオン活性剤及びエーテル型非イオン活性剤等を使用することができる。但し、分散剤の添加量は0.5重量%以下であることが好まし

定量吐出装置（シリンジ）に充填して使用すると、一定量計量することが容易になり、保存にも便利である。

次に実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

SiO_2 838g、 Al_2O_3 572g、 CaF_2 314g、 NaF 186g、 AlF_3 32g、 AlPO_4 76gを1300～1400℃で溶解したのち、急冷して乾式法にて微粉碎した比表面積 $2.4\text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナフルオロシリケートガラス微粉末を製造した。

得られたガラス微粉末1000gとメチルセルローズ2重量%水溶液300gをスタティックミキサーで充分混練することにより本発明のペーストを調製した。

アクリル酸420g、イタコン酸40g、酒石酸80g、過硫酸アンモニウム25g、蒸留水1700gを反応槽に入れ、80℃で7時間攪拌した後、エバポレ

ーター中で濃縮し、固形分70重量%の粘稠なポリカルボン酸水溶液を調製した。

上記ペーストとポリカルボン酸水溶液を夫々別のポリプロピレン製シリンジに入れ空気に触れないように密栓をした。

該ペーストとポリカルボン酸水溶液をシリンジから重量比で2.5:1の割合に練和紙上に出し30秒間練和した。凝固時間は5分30秒であったが、練和時間が従来の市販ガラスアイオノマーセメントの1/3ですむため、実質的な操作時間が従来品の場合より長くとれ、クラウンの合着操作も非常にやりやすかった。また、ガラス粉末がペースト状になっているため、練和中に風でガラス粉末が飛散することもなかった。

さらに、両者を各々シリンジ内で180日間相対湿度60%、温度25℃の室内に放置したが、なんらの変化も観察されなかった。

ロビアルアルコール250g、蒸留水1010gを滴下槽1、過硫酸アンモニウム47g、蒸留水575gを滴下槽2とし、蒸留水1900gを反応槽に仕込み、30分間窒素置換を行なった。反応槽を80℃とし、窒素気流下にて、滴下槽1と滴下槽2を約2時間に亘り同時滴下した。滴下終了後更に2時間保持し、その後昇温し3時間還流した。反応終了後、水蒸気蒸留により精製し、濃度調整により約65%水溶液とした後、酒石酸を180g添加した。得られたポリマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算分子量は、56,800であった。

[実施例3で用いたポリカルボン酸水溶液]

アクリル酸重合体の合成

アクリル酸800g、イソプロピルアルコール480g、蒸留水800gを滴下槽1、過硫酸アンモニウム19g、蒸留水460gを滴下槽2とし、蒸留

実施例2～4

下記の表に示す成分を用いて、実施例1と同様に、本発明のペーストを調製し、ポリカルボン酸水溶液と混和した。尚、実施例2～4の夫々で使用するポリカルボン酸水溶液は後述する方法で調製した。凝固時間及び操作余裕時間は表に示すとおりである。いずれも練和性に優れていた。いずれのセメントも練和所要時間は約30秒しかかからず、十分余裕を持って操作することができた。更に、実施例1で調製したペースト同様、保存安定性にも大変優れたものであった。

一方、同条件下で、市販ガラスアイオノマーセメントはすべてガラス粉末の一部が凝集してママコを生じていた。

[実施例2で用いたポリカルボン酸水溶液]

アクリル酸-イタコン酸共重合体の合成

アクリル酸800g、イタコン酸200g、イソプロピルアルコール1520g、過硫酸アンモニウム19gを反応槽に仕込み、30分間窒素置換を行なった。反応槽を75℃とし、窒素気流下にて、滴下槽1と滴下槽2を約2時間に亘り同時滴下した。滴下終了後更に2時間保持し、その後昇温し3時間還流した。反応終了後、水蒸気蒸留により精製し、濃度調整により約65%水溶液とした後、酒石酸を180g添加した。得られたポリマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算分子量は、62,500であった。

[実施例4で用いたポリカルボン酸水溶液]

アクリル酸-マレイン酸共重合体の合成

アクリル酸800g、マレイン酸50g、イソプロピルアルコール300g、蒸留水1000gを滴下槽1、過硫酸アンモニウム50g、蒸留水600gを滴下槽2とし、蒸留水2000gを反応槽に仕込み、30分間窒素置換を行なった。反応槽を80℃とし、窒素気

流下にて、滴下槽1と滴下槽2を約2時間に亘り同時滴下した。滴下終了後更に2時間保持し、その後昇温し3時間還流した。反応終了後、水蒸気蒸留により精製し、濃度調整により約65%水溶液とした後、酒石酸 180 g を添加した。得られたポリマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算分子量は、53,700であった。

比較例

市販ガラスアイオノマーセメント“ハイボンドタイプII” (松風社製) の粉と液を付属の計量器で計り取って、練和紙上で練和した。練和初期では、粉と液がなじみにくく練和しにくいだけでなく、操作余裕時間が1分20秒と短いため、練和操作に十分慣れないと使用しづらいものであった。

	ガラス粉の比表面積 (m^2/g)	水溶性ポリマー	凝固時間	操作余裕 時間	練和性
実施例1	2.4 (100重量部)	メチルセルロース (2重量%水溶液30重量部)	5分30秒	2分30秒	良好
実施例2	3.4 (100重量部)	ヒドロキシメチルセルロース (3重量%水溶液80重量部)	4分30秒	2分	良好
実施例3	2.2 (100重量部)	カルボキシメチルセルロース (1重量%水溶液20重量部)	7分	2分40秒	良好
実施例4	3.0 (100重量部)	ポリビニルアルコール (5重量%水溶液50重量部)	6分30秒	2分20秒	良好
比較例	—	—	5分20秒	1分20秒	やや不良

(発明の効果)

1. ガラス粉がペースト状の為、定量吐出装置が利用でき正確に計量できる。
2. ガラス粉がペースト状の為、ポリマー水溶液との練和が非常に簡単で、かつ短時間で練和が終了するため、十分な操作時間が得られる。
3. ガラス粉がペースト状の為、吸湿による粉末の凝集といった不均一化が無い。
4. 作業中にガラス粉が飛散することが無く、診療室を常に清潔に保つことができる。

出願人: 株式会社 総合歯科医療研究所

出願人: 株式会社 ノリタケカンパニーリミテド

出願人: 日本油脂株式会社

代理人 弁理士 川 口 義 雄
 代理人 弁理士 中 村 武 美
 代理人 弁理士 船 山 浩
 代理人 弁理士 坂 井 美 淳

第 1 頁の続き

⑦発明者	小嶋	靖弘	愛知県名古屋市西区則武新町 3 丁目 1 番 36 号 株式会社ノ リタケカンパニーリミテド内
⑧発明者	中村	哲也	茨城県つくば市春日 2-20-3
⑨発明者	後藤	義隆	茨城県つくば市梅園 2-24-5
⑩発明者	中山	雅陽	茨城県土浦市永国 1132-9